

Aus dem Zahnärztlichen Institut der Universität Zürich

Abteilung für Kronen und Brücken (Leiter Prof. E. Dolder)

**Löslichkeit, Druckfestigkeit
und Porosität zahnärztlicher
Zinkoxyphosphatzemente**

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde der Zahnheilkunde der medizinischen Fakultät
der Universität Zürich

vorgelegt von

PIERRE NEUKOMM

von Zürich und Hallau (SH)

Genehmigt auf Antrag von Prof. E. Dolder

Zürich 1953

Buchdruckerei Wollishofen, G. Schürch

Aus dem Zahnärztlichen Institut der Universität Zürich

Abteilung für Kronen und Brücken (Leiter Prof. E. Dolder)

**Löslichkeit, Druckfestigkeit
und Porosität zahnärztlicher
Zinkoxyphosphatzemente**

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde der Zahnheilkunde der medizinischen Fakultät
der Universität Zürich

vorgelegt von

PIERRE NEUKOMM

von Zürich und Hallau (SH)

Genehmigt auf Antrag von Prof. E. Dolder

Zürich 1953

Buchdruckerei Wollishofen, G. Schürch



Löslichkeit, Druckfestigkeit und Porosität zahnärztlicher Zinkoxyphosphatzemente

Einleitung

1878 von Rostaing erfunden, ist der Zinkoxyphosphatzement (kurz Phosphatzement genannt) zum unentbehrlichen Werkstoff des Zahnarztes geworden. Als Füllungsmaterial heute kaum mehr verwendet, kann sein ausgedehntes und vielseitiges Anwendungsgebiet wie folgt umschrieben werden:

- Befestigungsmittel von Kronen, Brücken, Inlays, Schienen etc.
- Unterlage unter Füllungen
- Provisorisches Verschluss- und Füllungsmaterial
- Wurzelfüllungsmaterial (mit Zusätzen verschiedener Antiseptika)

Soll ein Material so vielseitige Aufgaben erfüllen, so muss es auch ganz bestimmten und zum Teil sehr verschiedenen Anforderungen genügen. Die wichtigsten davon seien hier aufgezählt:

- Unschädlichkeit (*primum nihil nocere!*)
- Mundbeständigkeit:
 - Resistenz gegen die Einflüsse des Speichels
 - Resistenz gegen die Einflüsse von Bakterien
- Mechanische Widerstandsfähigkeit:
 - Abrasionsfestigkeit
 - Druckfestigkeit
- Klebekraft am Dentin
- Volumenbeständigkeit
- Farbbeständigkeit

Je nach Verwendungsart des Zementes werden die einen oder die andern Eigenschaften von grösster Bedeutung sein oder aber nur eine untergeordnete Rolle spielen.

Gibt es nun überhaupt ein Phosphatzement, welches alle Anforderungen erfüllt und somit auch für alle erwähnten Zwecke gleichermassen Verwendung finden kann?

Oder welches von den zahlreichen handelsüblichen Markenprodukten eignet sich für den einen oder andern Verwendungszweck am besten?

Die Beurteilung zahnärztlicher Zemente

Für den Praktiker ist es nicht leicht, Fragen wie die oben erwähnten von sich aus abzuklären. Wohl werden ihm klinische Erfahrungen aus der täglichen Praxis Hinweise auf einzelne Vorzüge oder Mängel verwendeter Materialien geben, doch wird er nicht in der Lage sein, daraus eindeutige Schlüsse zu ziehen. Nur Untersuchungen, die unter gleichbleibenden Bedingungen und mit Prüfmethoden auf wissenschaftlicher Basis durchgeführt wurden, können über die praktische Brauchbarkeit eines Produktes etwas aussagen.

In den Vereinigten Staaten von Nordamerika besteht für die Prüfung und Beurteilung zahnärztlicher Werkstoffe eine eigens dafür geschaffene Stelle: Das Dental Research Laboratory am National Bureau of Standards, der staatlichen Materialprüfungsanstalt in Washington D. C.

Diese Prüfstelle, an welche die Amerikanische Zahnärztesellschaft ständig eine Gruppe von Wissenschaftlern delegiert, gibt auch genaue Vorschriften über Minimal- oder Maximalanforderungen, sowie über die Methoden der Untersuchungen der verschiedenen Materialien heraus, die sogenannten Specifications.

Dolder schreibt in einer Arbeit über «Die Beurteilung zahnärztlicher Produkte in den Vereinigten Staaten von Nordamerika» (Schweiz. Monatsschrift für Zahnheilkunde 61. S. 1214; 1951):

«Das Aufstellen von Spezifikationen, das heisst von Minimal- oder Maximalforderungen ist an sich eine sehr wertvolle Massnahme. Die gleichzeitige Publikation der Prüfungsmethoden und Prüfungsgeräte in der Fachzeitschrift beweist die restlose Fairness im gesamten Vorgehen der ADA. Auf diese Weise ist der Fabrikant zahnärztlicher Produkte genau informiert, er ist in die Lage gesetzt, sein Produkt auf die gleiche Weise einer genauen Prüfung zu unterziehen. Erreichen seine Messungen die erforderlichen Werte, so kann er von seinem Produkt sagen, dass es der Spezifikation Nr. X entspreche (comply with specification No. X). Nun kann er mit einiger Sicherheit das Produkt dem Bureau of Standards zur Nachkontrolle vorlegen. Gelangt das Bureau of Standards zu gleichen Resultaten, so wird das Produkt in die Liste der «certified materials» aufgenommen, welche periodisch im «Journal of the American Dental Association» publiziert wird. Dieses Vorgehen hat sich in der Praxis der ADA seit 1928 sehr gut bewährt. Alle Fabrikanten von einiger Reputation sind heute für diese Zusammenarbeit gewonnen. Der Druck, welcher durch die ADA auf sie ausgeübt wird, hat sie mit der Zeit dazu gebracht, mitzuma-

chen. Andererseits weiss der amerikanische Zahnarzt, dass das Bureau of Standards eine unparteiische Informationsquelle über Dental Materials ist und bringt ihm und seinen Publikationen volles Vertrauen entgegen.»

Es war nun der Zweck der vorliegenden Arbeit, solche Prüfungen einmal im eigenen Lande durchzuführen, mit den bei uns besonders häufig verwendeten Phosphatzementen.

EIGENE UNTERSUCHUNGEN

1. Geprüfte Eigenschaften

Die «American Dental Association Specification No. 8 for Dental Zinc Phosphate Cement, first Revision (Effective July 1, 1938)» verlangt die Prüfung folgender Eigenschaften:

- Abbindezeit
- Druckfestigkeit
- Filmdicke
- Löslichkeit
- Arsengehalt

In der vorliegenden Arbeit interessierten wir uns vor allem für die Brauchbarkeit der verschiedenen Produkte als Befestigungsmittel von Kronen, Brücken, Inlays usw., welches wohl die häufigste und wichtigste Verwendungsart der Phosphatzemente darstellt. Aus diesem Grunde beschränkten wir uns auf die Prüfung der uns für diesen Zweck am bedeutendsten erscheinenden Eigenschaften:

- Löslichkeit
- Druckfestigkeit, und dazu
- Porosität

Im übrigen wurden die Untersuchungsmethoden und Bedingungen der erwähnten Specification No. 8 der American Association genau befolgt, stellt diese doch die beste und am meisten verbreitete Basis zu Vergleichszwecken dar.

2. Material

Es wurden folgende Phosphatzemente geprüft:

- Ames Cement (The W. V-B. Ames Company,
Fremont, Ohio, USA)
- De Trey's Cement «Improved»
(Gebr. De Trey A.-G. Zürich, Schweiz)
- Fleck's Zinc Cement
(Mizzy Inc. New York USA.)
- Phosphatine Cement
(Svedia Dental-Industri AB, Enköping, Sweden)
- Smith's Copper Cement
(Lee S. Smith and Son Manufacturing Company, Pittsburgh,
Pennsylvania, USA)

Alle diese Produkte wurden im Detailhandel gekauft und dem normalen Verkaufslager eines grossen Dentaldepots entnommen. Damit entsprechen die untersuchten Zemente denjenigen, wie sie täglich vom Praktiker verwendet werden. Für die Versuche wurde nur die am häufigsten verwendete Farbe jedes Produktes angewendet (hellgelb).

3. Untersuchungsbedingungen

Alle Versuche wurden bei einer Zimmertemperatur von 20-23 ° C. durchgeführt, bei welcher auch alle Apparaturen, Glasplatten, Instrumente und Hilfsmittel aufbewahrt wurden. Diese wurden peinlichst sauber und trocken verwendet. Die Pulver- und Flüssigkeitsfläschchen wurden nach jeder Entnahme sofort wieder gut verschlossen.

4. Das Anrühren des Zementes

Die Anrührtechnik wurde nach den Vorschriften der einzelnen Hersteller, wie sie den Packungen beigegeben sind, gehandhabt. Die Anrührvorschriften für De Trey's Cement «Improved», Phosphatine Cement, Smith's Copper Cement und Ames Cement beschränken sich übereinstimmend auf folgende Angaben: Bei einer totalen Anrührzeit von 1-1½ Minuten sollen zuerst kleine, dann immer grö-

sere Pulvermengen sukzessive gut mit der Flüssigkeit durchgespatelt werden. Von den Herstellern von Fleck's Zinc Cement wird jedoch eine ganz genaue Anrührtechnik verlangt: Die gesamte Pulvermenge wird auf der Glasplatte in 12 Portionen geteilt, nämlich 4 Achtel und 8 Sechzehntel. Dann wird zuerst 1 Sechzehntel in die Flüssigkeit gebracht und 30 Sekunden durchgespatelt, ein zweiter Sechzehntel 15 Sekunden lang. Die restlichen Portionen, zuerst die Sechzehntel, dann die Achtel werden nacheinander je 10 Sekunden lang gründlich eingespatelt, die letzte Portion 15 Sekunden lang. Dies ergibt eine totale Anrührzeit von $2\frac{1}{2}$ Minuten.

Für die andern 4 Produkte wurde folgende Anrührtechnik gewählt: Die Pulvermenge wird auf der Glasplatte in 7 Portionen, nämlich 3 Neuntel und 4 Sechstel geteilt. Nun werden die Portionen, begonnen mit den kleinsten, sukzessive in die Flüssigkeit gebracht. Die erste wird 15 Sekunden, die zweite bis fünfte je 10 Sekunden, die sechste 15 Sekunden und die siebente und letzte Portion 20 Sekunden lang eingespatelt, was eine totale Anrührzeit von $1\frac{1}{2}$ Minuten ergibt.

5. Die Bestimmung der Standardkonsistenz

Die Eigenschaften eines Zementes sind weitgehend von seiner Konsistenz abhängig. Wir müssen deshalb, um die verschiedenen Produkte vergleichen zu können, Probekörper von gleicher Konsistenz herstellen. Diese wird bestimmt durch das Verhältnis von Pulver zu Flüssigkeit. Es muss also für jedes der zu untersuchenden Produkte jenes Mischungsverhältnis bestimmt werden, welches die gewünschte Standardkonsistenz ergibt.

Nach den Vorschriften der ADA Specification No 8 gingen wir dabei folgendermassen vor:

Nachdem eine Versuchspulvermenge genau abgewogen und auf der Glasplatte in die oben erwähnten Portionen geteilt war, wurde in einer auf $\frac{1}{100}$ ccm geeichten Tropfpipette 0,5 ccm Flüssigkeit abgemessen und auf die Glasplatte gegeben. Dann wurde der Zement nach der oben erwähnten Technik angerührt und in einem geeichten Glasröhrchen mit Gummistöpsel 0,5 ml davon abgemessen und auf eine kleine Glasplatte gebracht. 3 Minuten nach Anrührbeginn wurde der Zementkegel mit einer zweiten Glasplatte und einem Zusatzgewicht von zusammen 120 g belastet, sodass nun eine flache Zementscheibe entstand, deren mittlerer Durchmesser 10 Minuten nach Anrührbeginn gemessen wurde. Die richtige Pulvermenge galt

als gefunden, wenn sie bei 3 Versuchen einen Scheibendurchmesser von 30 ± 1 mm ergab.

Für die 5 Produkte wurden folgende Pulvermengen ermittelt:

— Ames Cement	0,8 g
— De Trey's Cement «Improved»	1,4 g
— Fleck's Zinc Cement	1,2 g
— Phosphatine Cement	1,7 g
— Smith's Copper Cement	1,4 g

Diese Pulvermengen mit 0,5 ml Flüssigkeit angerührt ergeben also immer die gleiche Standardkonsistenz, und mit diesen Werten wurde bei allen folgenden Untersuchungen gearbeitet.

Die Forderung der Amerikaner, alle Zemente für die verschiedenen Prüfungen zu einer festgelegten Konsistenz anzumischen, wird nun aber von andern Forschern nicht ohne weiteres anerkannt. So schreibt *Weikart* in einem Artikel «Zur Frage der Prüfungsvorschriften für zahnärztliche Werkstoffe» (DZZ. 4. S. 1555; 1949):

«Die Amerikanische Specification Nr. 8 ist eine Prüfungsvorschrift für Zemente, die zum Befestigen von Kronen und Brücken oder zum Einsetzen von Einlagefüllungen und anderen Befestigungszwecken benutzt werden. Die Verwendung der Zinkphosphatzemente für temporäre Füllungen und Unterfüllungen wird zwar angegeben, aber prüftechnisch nicht erfasst.

Die Forderung, alle Präparate zu einer festgelegten Konsistenz anzumischen, ist nur bei der Verwendung der Zinkphosphatzemente als Befestigungsmittel verständlich, denn ein einwandfreies Einsetzen von Einlagefüllungen bzw. ein Aufsetzen von Kronen und Brücken ist nur bis zu einer bestimmten Viskosität des angemischten Zementbreies möglich. Für temporäre Füllungen und Unterfüllungen wird aber die Flüssigkeit mit einer wesentlich grösseren Pulvermenge — also zu einer erheblich dickeren Konsistenz — angemischt. Von der Konsistenz des angemischten Zementes sind jedoch seine physikalischen und chemischen Eigenschaften (besonders Festigkeit und Löslichkeit) weitgehend abhängig. Werden alle Zemente zur gleichen Konsistenz angemischt, so können nicht aus jedem Präparat die besten Eigenschaften herausgeholt werden.»

Weikart verlangt deshalb, dass die Zemente nach dem von den Herstellern angegebenen Mischungsverhältnis angemischt werden sollen, und nur wo eine solche Angabe fehlt, soll eine Standardkon-

sistenz angewandt werden. Zu deren Ermittlung bedient er sich der Methode der Amerikaner (Specification Nr. 8).

Demgegenüber spricht *Drum* der Beibehaltung der Standardkonsistenz für alle zu prüfenden Zemente das Wort. Er schreibt in seinem Artikel «Prüfungsvorschriften für Phosphatzemente. Erwiderung auf die vorstehende Arbeit von Prof. Weikart.» (DZZ. 4. S. 1555; 1949) unter anderem:

«Die Prüfung der Phosphatzemente ist aus folgenden Ueberlegungen auf eine Standardkonsistenz konzentriert worden:

Als Dauerfüllung sind Phosphatzemente in der konservierenden Zahnheilkunde nicht brauchbar. Bei temporären Füllungen und Unterfüllungen werden keine hohen Ansprüche an die Festigkeit des Materials gestellt. Massgebend für die Beurteilung sind also diejenigen Eigenschaften, die das Zement bei der Verwendung als Befestigungsmittel entwickelt.

Hierbei kann die Konsistenz nicht beliebig verändert werden, sondern zum Einsetzen von Inlays, Kronen, Stiftzähnen usw. ist eine bestimmte, weiche Konsistenz des Zementes erforderlich. Es nützt gar nichts, wenn ein Zement dick angerührt vorzügliche Eigenschaften entwickelt, dünn, d. h. brauchbar zum Einzementieren von technischen Arbeiten, angerührt dagegen versagt.

Infolgedessen wünschen wir nicht von jedem Zement die besten Eigenschaften festzustellen, sondern seine Eigenschaften bei einer brauchbaren Standardkonsistenz zu prüfen. Dass zur Herstellung der Standardkonsistenz bei den verschiedenen Fabriken verschiedene Mischungsverhältnisse von Pulver und Flüssigkeit notwendig sind, wird in den Prüfungsvorschriften berücksichtigt.»

Wie wir schon am Anfang unserer Arbeit darauf hinwiesen, sind auch wir der Ansicht, dass die wichtigste Anwendung der Phosphatzemente jene des Einzementierens, d. h. des Befestigens künstlichen Zahnersatzes, ist. Inwiefern dem Hersteller eines Produktes Unrecht getan wird, wenn die Untersuchungsergebnisse nicht auf dem von ihm angegebenen Mischungsverhältnis beruhen, wäre erst näher zu untersuchen. Von den in dieser Arbeit untersuchten Zementen wird einzig für Fleck's Zinc Cement ein Mischungsverhältnis angegeben. Dieses weicht allerdings von demjenigen ab, das wir bei der Bestimmung der Standardkonsistenz erhielten. Doch ist die Konsistenz, die aus dem angegebenen Mischungsverhältnis von 1,60 g Pulver und 0,5 ccm Flüssigkeit resultiert, zum Einzementieren wesentlich zu dick.

Beachtenswert erscheinen uns die Ueberlegungen von S. Kirsch-sieper, der die *Methodik* der Bestimmung der Standardkonsistenz

von Silikatzementen einer Kritik unterwirft. Da für Zinkphosphatzemente die Methode die gleiche ist, haben seine Ausführungen sinngemäss auch für diese Geltung. *Kirschsieper* schreibt in seiner Arbeit «Mein Beitrag zur Frage der Prüfungsvorschriften für Silikat-Zemente.» (DZZ. 6. S. 770; 1951):

«Die Komprimierung des Materials von $0,5 \text{ cm}^3$ aus der Zylinderform zu einer runden Scheibe von 25 mm Durchmesser mit einem bis zum Ende der 10. Minute einwirkenden Gewicht von 2500 g, hängt nicht allein von seinem Plastizitätsgrad (nach Beendigung des Anrührens), der seinerseits durch Mischungsverhältnis, Art und Intensität der Verarbeitung bedingt ist, sondern von seiner speziellen Erhärtungs- und Abbindegeschwindigkeit ab. Es liegt bei dem einen oder andern Material der Zeitpunkt der Erstarrung früher oder später, was durch die jeweilige Zusammensetzung und Eigenschaft der Grundstoffe bedingt ist. Es wird somit der Einwirkung des Gewichtes zu verschiedenen Zeitpunkten bereits ein hoher Erstarrungswiderstand entgegengesetzt, und es resultieren daraus ein geringerer oder grösserer Scheibendurchmesser, was den Untersuchenden veranlasst, ein anderes, kleineres oder grösseres Mischungsverhältnis, denn darum geht es ja, zu wählen. Die verschiedene Adhäsion der Zemente an den Glasplatten wird auch wirksam werden, wenn auch nur in ganz geringem Masse.

Hier also liegt der Angriffspunkt der Kritik. Werden doch auf Grund dieser Tatsachen die Besonderheiten und individuellen Unterschiede eines jeden Materials nicht richtig und erschöpfend berücksichtigt. Die Faktoren Zeit und Gewicht bilden die Fehlerquelle, und man müsste wenigstens einen davon ausschalten können.

Kirschsieper kommt jedoch selber zum Schluss, dass es schwierig sein dürfte, diesen Schwachpunkt auszuschalten oder eine weitgehende Verbesserung zu erzielen.

Aus dem gleichen Grunde und weil wir überzeugt sind, dass sie für die vergleichende Beurteilung der untersuchten Produkte völlig genügt, haben wir an der amerikanischen Methode der Bestimmung der Standardkonsistenz festgehalten und alle Probekörper mit dem daraus resultierenden Mischungsverhältnis hergestellt.

6. Die Bestimmung der Löslichkeit

Damit die für die Löslichkeitsmessungen verwendeten Probekörper immer die gleiche Oberfläche aufweisen, wurden $0,5 \text{ cm}^3$ Zement

von Standardkonsistenz in einen Metallring von 20 mm Durchmesser und 1,5 mm Höhe zwischen 2 Glasplatten gebracht. 3 Minuten nach Anrührbeginn wurden die Glasplatten für 1 Stunde in einem Thermostaten von 37° C. und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit aufbewahrt. Dann wurden die Zementproben aus dem Metallring entfernt und je zwei in ein tariertes Messgläschen gehängt. Zu diesem Zweck war vorher in den weichen Zement das Ende eines gewachsenen Seidenfadens gebracht worden. Das Gläschen mit den beiden Testplättchen wurde auf einer analytischen Waage gewogen und das Gewicht der Testplättchen durch Subtraktion des vorher ermittelten Gewichtes des Seidenfadens und des leeren Glases vom Gesamtgewicht errechnet. Nun wurden 50 cm³ destilliertes Wasser ins Gläschen gegeben und dieses während 7 Tagen im Thermostaten bei 37° C. belassen. Nach dieser Zeit durften die Zementproben keinerlei Kri-

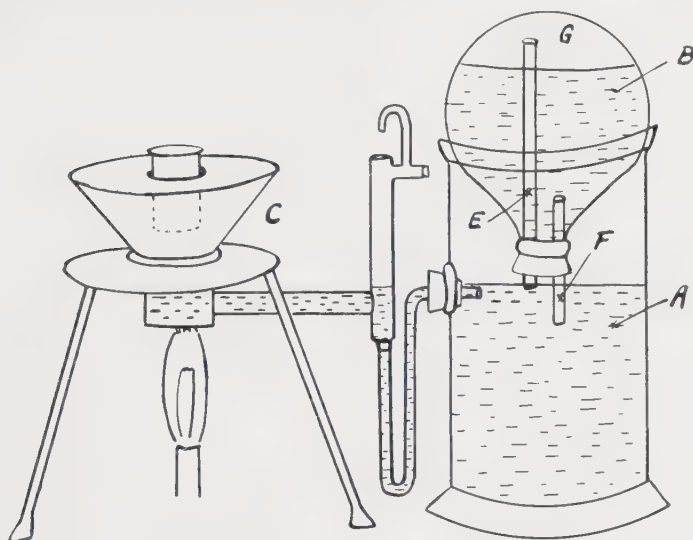


Abb. 1. Verdampfungs-Apparatur zur Löslichkeitsbestimmung.

- A Wasserbehälter
- B Reservoir
- C Wasserbad mit Bunsenbrenner.

Verdampft das Wasser im Wasserbad C, so sinkt auch das Niveau in A (kommunizierende Röhren!). Wenn dieses das untere Ende des Glasrohres E freigibt, gelangt Luft in den Raum G, worauf Wasser durch das Rohr F nach A fließen kann.

stallbildung an der Oberfläche zeigen. Sie wurden nun aus dem Wasser genommen und dieses in einer speziellen Apparatur bei einer Temperatur knapp unterhalb 100° C. verdampft. (Abb. 1). Das Gläschen wurde anschliessend im Ofen getrocknet bis das Gewicht konstant war. Das Mehrgewicht gegenüber dem leeren Glas vor dem Versuch entspricht dem Verdampfungsrückstand, d. h. der in Lösung gegangenen Substanz der beiden Zementproben, welche in Prozent des Anfangsgewichtes der Plättchen umgerechnet wird. Der Durchschnittswert zweier unabhängiger Versuche wurde auf die nächsten 0,01 % abgerundet.

Dieses Vorgehen entspricht den Vorschriften der ADA Specification Nr. 8 mit folgenden Ausnahmen:

- a) Die Probekörper von 0,5 cm³ Zement wurden in einer festen Form (Metallring von 20 mm Durchmesser und 1,5 mm Höhe) hergestellt. Auf diese Weise erreichten wir, dass die Oberfläche überall glatt und für alle Zementproben gleich gross war, was für die Löslichkeit von Bedeutung ist.
- b) Anstelle von Platindraht für das Aufhängen der Probeplättchen verwendeten wir gewachste Zahnseide. Vorversuche ergaben, dass unter Umständen kleine Teile von dieser Zahnseide in destilliertem Wasser in Lösung gehen können, was natürlich das Endergebnis der Versuche in Frage stellen müsste. Aus diesem Grunde bewahrten wir die Seidenfäden vor ihrer Verwendung so lange bei 37° C. in destilliertem Wasser auf, bis nichts mehr in Lösung blieb. Dies war nach 5-8 Tagen der Fall.

Da es bei diesen Versuchen um äusserst kleine Gewichtsunterschiede geht, mussten sie mit äusserster Sorgfalt und Präzision durchgeführt werden. Insbesondere wurden alle Wägungen auf der analytischen Waage 3mal durchgeführt und das Mittel der 3 Ablesungen genommen.

Resultate:

Die Löslichkeit soll nach den Vorschriften der ADA Specification (Nr. 8) 0,3 % nicht übersteigen.

Produkt	Löslichkeit nach 7 Tagen aq. dest.
Ames Cement	starke Kristallbildung an der Oberfläche
De Trey's Cement «Improved»	0,05 %
Fleck's Zinc Cement	0,04 %
Phosphatine Cement	0,55 %
Smith's Copper Cement	0,07 %

Tab I. Löslichkeit von Phosphatzementen

Die Löslichkeit von Ames Cement konnte nicht gemessen werden, da die Probeplättchen dieses Produktes schon nach wenigen Tagen eine starke Kristallbildung an ihrer Oberfläche zeigten. (Abb. 2). Auch ein zweiter Versuch mit einer neuen Packung desselben Zementes zeitigte dasselbe ungünstige Resultat. Eine solche Kristallbildung läuft den Vorschriften der ADA Specification Nr. 8 zuwider und verunmöglicht natürlich die Messung der Löslichkeit.

Wie Tabelle I zeigt, ist die Löslichkeit der Produkte De Trey's Cement «Improved», Fleck's Zinc Cement und Smith's Copper Cement gering, während Phosphatine Cement einen zu hohen Wert aufweist. Auch für dieses Produkt wurde die Prüfung mit einer zweiten Packung wiederholt, wobei jedoch derselbe Wert (0,55 %) resultierte. Dass die Autoren Deutgen-Hedegard-Löfberg (Svensk Tandläkare-Tidskrift 1949, S. 263) für Phosphatine einen tiefern Wert von 0,22 % erhielten, lässt sich sehr schwer erklären; eventuell ist unregelmässige Fabrikation oder Verschlechterung des Produkts durch Lagerung die Ursache, oder dann gelangte eine wesentlich dickere Konsistenz zur Untersuchung.



Abb. 2. AMES CEMENT

Probekörper nach 7 Tagen in aqua dest. bei 37° C.
zeigt starke Kristallbildung an der Oberfläche.

7. Die Bestimmung der maximalen Druckfestigkeit

Diese wurde wiederum genau nach den Vorschriften der Specification Nr. 8 ermittelt:

In einer Form aus Hartgummi werden zylindrische Probekörper von 12 mm Höhe und 6 mm Durchmesser hergestellt. Ein vorheriges Isolieren der Form mit einer Lösung von Hartwachs in Benzin erleichtert die Herausnahme der Zementproben. 3 Minuten nach Anrührbeginn bringt man die Formen für $\frac{1}{2}$ Stunde in den Thermostaten von 37° C. und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit. Nun werden die Enden der Zylinderchen rechtwinklig plan geschliffen. Dazu verwenden wir Carborundumpulver mit wenig Wasser auf einer Glasplatte, auf welcher die Formen mit den Zementzylinderchen hin und her bewegt werden.

Danach stossen wir die Probekörper aus der Form aus und bringen sie in destilliertes Wasser, worin wir sie während 7 Tagen bei 37° C. aufbewahren. Nun bringt man sie in feuchtem Zustand auf die Prüfapparatur, deren gleichmässige Druckzunahme 20 kg/sec. beträgt, und welche auf einer Skala fortlaufend den auf den Probekörper einwirkenden Druck in kg anzeigt. Im Moment, in dem der

Probezylinder springt, ist die maximale Druckfestigkeit erreicht, der Zeiger der Skala bleibt auf dieser Zahl stehen.

Die maximale Druckfestigkeit wurde als Mittel der Werte von 5 Probekörpern errechnet. Wenn jedoch ein Probekörper einen um mehr als 15 % vom Mittel abweichenden Wert zeigte, wurde er eliminiert.

Der Wert der maximalen Druckfestigkeit wird als spezifischer Druck in kg/cm^2 angegeben, wobei jeweils auf die nächsten 10 kg/cm^2 aufgerundet wird.

Resultate:

Nach der ADA Specification Nr. 8 soll die maximale Druckfestigkeit nicht weniger als 840 kg/cm^2 betragen.

Produkt	Max. Druckfestigkeit
Ames Cement	440 kg/cm^2
De Trey's Cement «Improved»	1150 kg/cm^2
Fleck's Zinc Cement	1140 kg/cm^2
Phosphatine Cement	500 kg/cm^2
Smith's Copper Cement	1000 kg/cm^2

Tab. II. Maximale Druckfestigkeit von Phosphatzementen

Während De Trey's Cement «Improved», Fleck's Zinc Cement und Smith's Copper Cement annehmbare Werte zeigen, liegen jene von Ames Cement und Phosphatine Cement unter dem verlangten Minimalwert und sind als ungenügend zu bezeichnen. Die Prüfung dieser beiden Produkte wurde mit neuen Packungen wiederholt, um die Resultate zu verifizieren. Betr. Phosphatine wird auf die Bemerkung unter Löslichkeit verwiesen (Seite 13).

8. Die Untersuchung der Porosität

Die Porosität eines Zementes ist zahlenmässig kaum zu erfassen. Wohl aus diesem Grunde wird sie auch nicht in die Untersuchungen des Dental Research Laboratory einbezogen und findet in der Specification Nr. 8 keine Erwähnung.

Wenn wir in dieser Arbeit den Versuch unternahmen, die Porosität der verschiedenen Produkte zu prüfen, so geschah dies in der Ueberzeugung, dass sie für die chemische Mundbeständigkeit eines Phosphatzementes von grösster Bedeutung sein muss, und zwar aus folgenden Ueberlegungen:

Eine poröse Oberfläche wird der Korrosion und dem Eindringen von Noxen (Säuren, Bakterien usw.) wesentlich weniger gut widerstehen können, als eine dichte und glatte Oberfläche. Im Innern des Zementes bilden die Poren eine ideale Brutstätte für die eingedrungenen Bakterien, die sich hier völlig ungestört entwickeln können. Dass die eingedrungenen Noxen den Zement allmählich auflösen und zerstören und damit nicht nur zur Lockerung der aufzementierten technischen Arbeit führen, sondern auch noch das darunterliegende Zahnmaterial zerstören können, muss der Praktiker leider nur zu oft feststellen. Dass es sich dabei um einen bakteriell-fermentativen Zerfall handelt, beweist schon der typische jauchige Geruch, der ja sehr oft den Patienten veranlasst, den Zahnarzt überhaupt aufzusuchen.

Für unsere Untersuchungen verwendeten wir die Probeplättchen, die wir für die Löslichkeitsprüfung hergestellt hatten. Die oberflächliche, porenarme Schicht schliffen wir weg. Dieser dichteren Randzone oder Rindenschicht kommt bei den Silikatzementen eminente Bedeutung zu. (*E. Dolder*: Oberflächengestaltung grösserer approximaler Silikatfüllungen. Schweiz. Monatszeitschrift für Zahnheilkunde, 53. S. 713; 1943). Sie entsteht bestimmt auch bei den Phosphatzementen, doch ist ihre klinische Bedeutung hier geringer. Wir verwenden ja beim Einzementieren von Kronen, Brücken etc. immer einen Zementüberschuss, den wir nach Erhärtung wieder entfernen müssen, wobei natürlich an der Abbruchstelle dieses Ueberschusses — also gerade dort, wo der Zement mit Speichel und Speiseteilen in Berührung kommt, nämlich an der Grenze zwischen künstlichem Ersatzstück und Schmelz oder Dentin — die inneren Schichten des Zementes zutage treten.

Diese schliffen wir also mittels Carborundumpulvers und Wassers auf einer Glasplatte an. Hierauf polierten wir diese Schliff-Fläche mit feinen Papierdiscs glatt, sodass nun die Poren als deutliche Ver-

tiefungen in der glatten Fläche schon von blossen Auge sichtbar waren. Wir untersuchten die Proben unter dem Mikroskop und stellten Mikrofotografien bei 13-facher Vergrösserung her. (Abb. 3—7). Ferner haben wir die durchschnittliche Grösse der Poren jedes Produktes mit einem Okularmikrometer gemessen.

Resultate:

Schon bei Betrachtung der Probeplättchen von blossen Auge lassen sich Poren von verschiedener Grösse und in verschiedener Anzahl wahrnehmen. Die Untersuchung unter dem Mikroskop spricht eine noch deutlichere Sprache. Mit grösster Eindrücklichkeit tritt hier bei der Mehrzahl der untersuchten Produkte eine starke Porosität zutage. (Abb. 3—7).

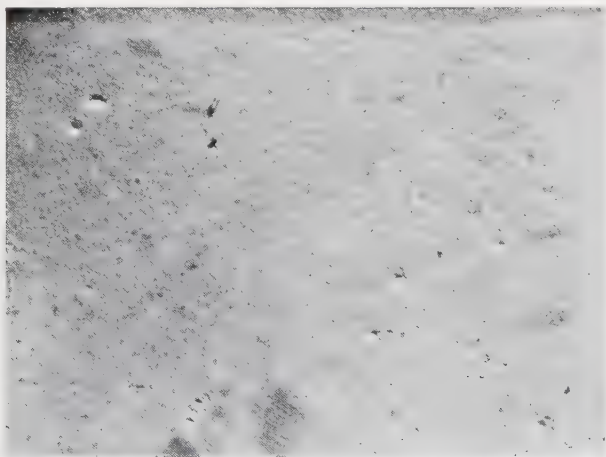


Abb. 3. AMES CEMENT
Schliff-Fläche poliert. Vergr. 13 : 1

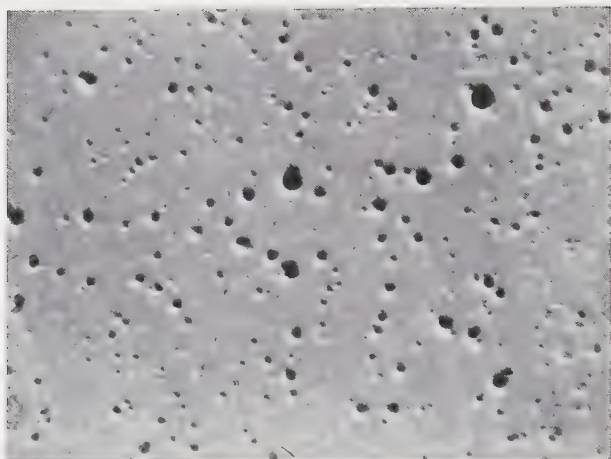


Abb. 4. DE TREY'S CEMENT «IMPROVED».
Schliff-Fläche poliert. Vergr. 13 : 1

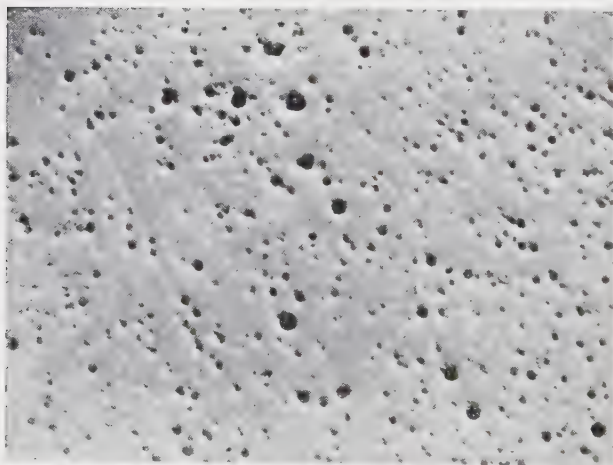


Abb. 5. FLECK'S ZINC CEMENT
Schliff-Fläche poliert. Vergr. 13 : 1

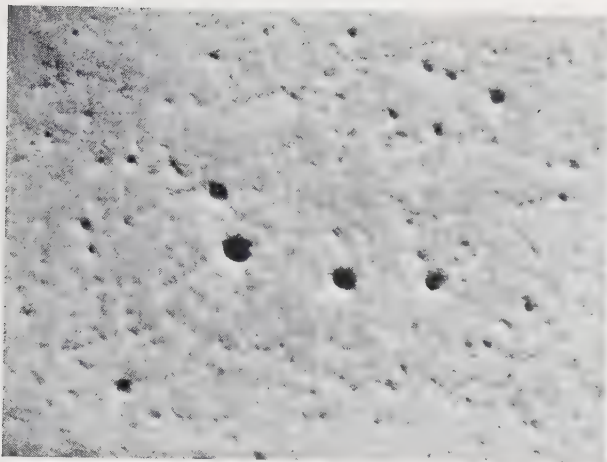


Abb. 6. PHOSPHATINE CEMENT
 Schliff-Fläche poliert. Vergr. 13 : 1

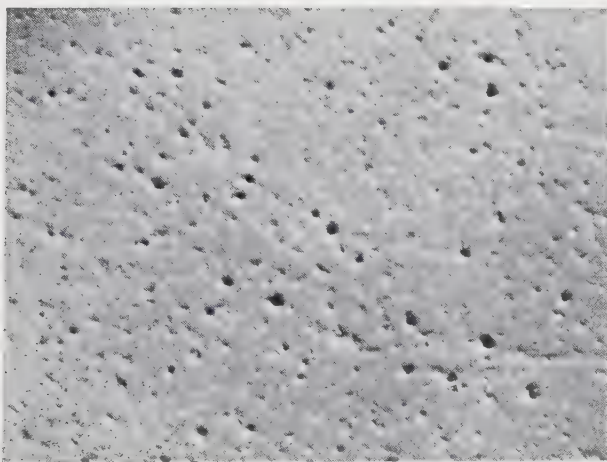


Abb. 7. SMITH'S COPPER CEMENT
 Schliff-Fläche poliert. Vergr. 13 : 1

Die Beurteilung der einzelnen Produkte ergibt folgende Gegenüberstellung:

- *Ames Cement*: Sehr wenig Poren, am wenigsten von allen 5 Produkten. Grosse porenfreie Felder, nur vereinzelte Poren von ca. 0,05 mm Grösse. Im Mikroskop lassen sich einzelne Stellen erkennen, die wie Nester von unverbrauchtem Zementpulver aussehen und kristallisch glänzen. Dies würde damit übereinstimmen, dass beim Anrühren immer einzelne Klümpchen nicht verspatelt werden konnten.
- *De Trey's Cement «Improved»*: Porenreiches Bild. Die meisten Poren weisen eine Grösse von 0,05—0,12 mm auf, daneben ziemlich viele grössere von über 0,15 mm Durchmesser bis 0,3 mm.
- *Fleck's Zinc Cement*: Ähnliches porenreiches Bild wie De Trey's Cement «Improved», Poren jedoch im allgemeinen eher etwas kleiner. Durchschnittliche Grösse 0,04—0,1 mm, daneben auch kleinere und ziemlich viele grössere von 0,12—0,15 mm und mehr.
- *Phosphatine Cement*: Sehr viele winzig kleine Poren um 0,01 mm, ferner auch ziemlich viele von 0,02—0,05 mm, vereinzelte grössere von ca. 0,1—0,3 mm.
- *Smith's Copper Cement*: Auch hier viele Poren, weitaus der grösste Teil zwischen 0,01 und 0,05 mm gross. Daneben nur sehr wenige über 0,06 bis maximal 0,12 mm.

In unseren Untersuchungen erweist sich Ames Cement als porenärmstes Produkt, De Trey's Cement «Improved» und Fleck's Zinc Cement zeigen ein stärker poröses Bild mit relativ vielen und grösseren Poren, während Phosphatine Cement und Smith's Copper Cement wohl viele, in der Mehrzahl aber kleine Poren aufweisen.

Welches mag nun die Ursache dieser grossen Porosität sein? Und weshalb ist diese bei den einzelnen Produkten so verschieden? Sicher spielt die Anrührtechnik eine Rolle, doch blieb diese in unsern Versuchen immer dieselbe, und unabhängig voneinander hergestellte Präparate zeigten immer das gleiche charakteristische Bild für jedes Produkt.

Wir vermuteten daher, dass die Porosität in erster Linie auf Luft-einschlüsse im Pulver zurückzuführen sei. Denn zwischen den einzelnen Pulverpartikelchen des unangerührten Zementes befindet sich natürlich Luft. Wenn diese nun beim Anrühren trotz sorgfältigster Technik und Einhaltung aller Vorschriften nicht entweicht, so wird sie im abgebundenen Zement in Form ungezählter Poren zu-

tage treten. Da nun die Grösse der Lufteinschlüsse im Pulver mit dessen Korngrösse wächst, liegt der Schluss nahe, dass ein Zement mit grobkörnigem Pulver grössere Poren aufweisen wird als ein solcher mit feinkörnigem Pulver.

Um diese Zusammenhänge zwischen Porosität und *Kornfeinheit* abzuklären, verrührten wir auf einem Objektträger von jedem untersuchten Produkt eine kleine Menge Pulver mit einem Tropfen Glycerin und erhielten so mikroskopische Präparate, auf denen die einzelnen Pulverpartikelchen deutlich sichtbar sind (Abb. 8—12). Die durchschnittliche Korngrösse aller Produkte zusammen beträgt zirka 0,005—0,016 mm.

Die kleinsten Körner zeigen Fleck's Zinc Cement und Smith's Copper Cement mit einer durchschnittlichen Korngrösse von zirka 0,005 mm (Abb. 10 und 12). Für Ames Cement liegt der Durchschnittswert bei ca. 0,007 mm (Abb. 8), für De Trey's Cement «Improved» bei 0,008—0,010 mm (Abb. 9). Die geringste Kornfeinheit, d. h. die grössten Pulverkörner, weist Phosphatine Cement auf mit einem mittleren Wert von ca. 0,016 mm (Abb. 11).

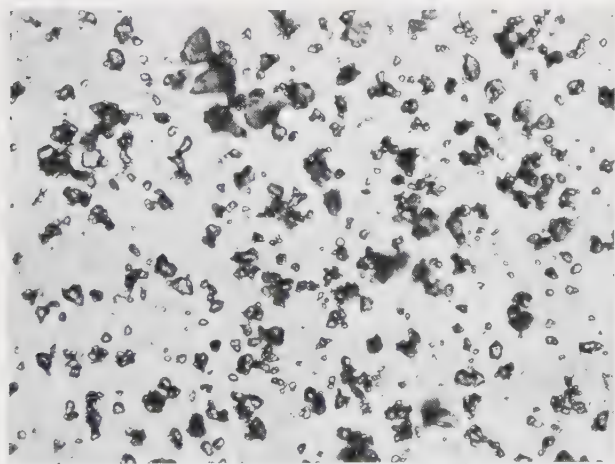


Abb. 8. AMES CEMENT

Pulver. Vergr. 300 : 1

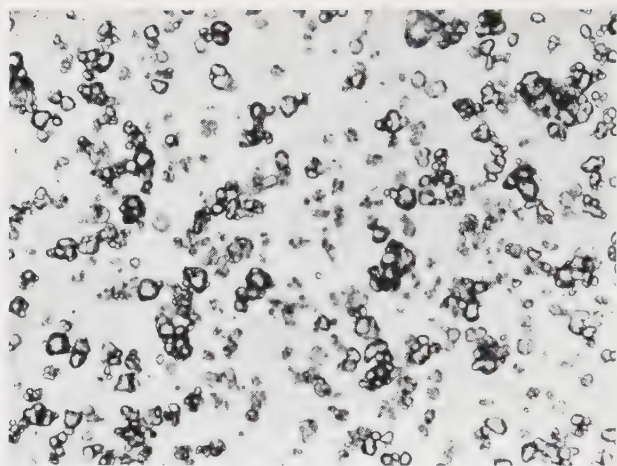


Abb. 9. DE TREY'S CEMENT «IMPROVED»

Pulver. Vergr. 300 : 1

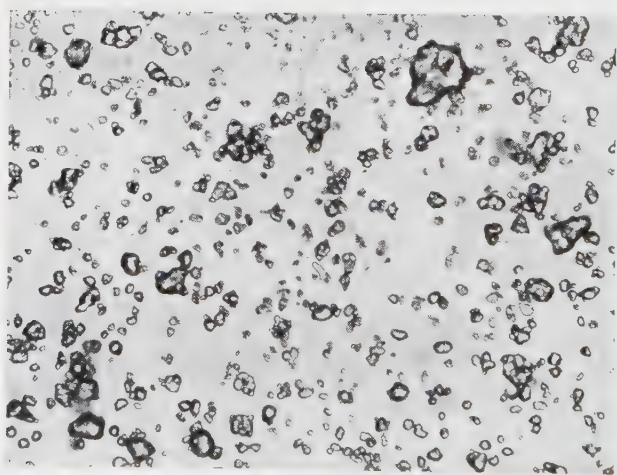


Abb. 10. FLECK'S ZINC CEMENT

Pulver. Vergr. 300 : 1

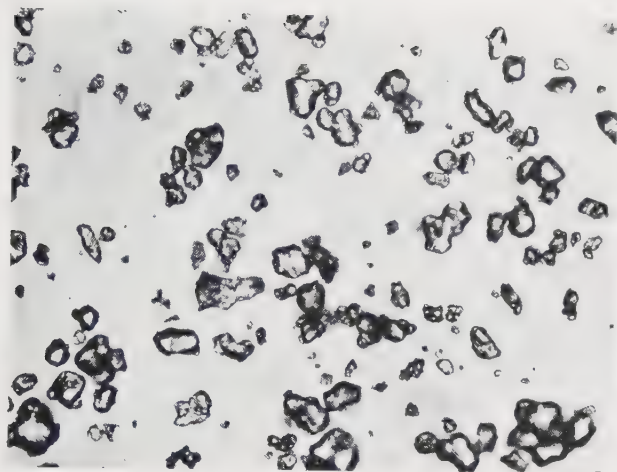


Abb. 11. PHOSPHATINE CEMENT

Pulver. Vergr. 300 : 1

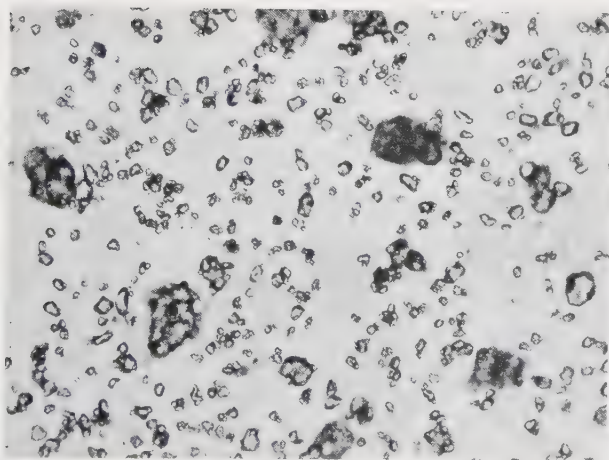


Abb. 12. SMITH'S COPPER CEMENT

Pulver. Vergr. 300 : 1

Ein Vergleich der einzelnen Produkte ergibt also wohl gewisse Unterschiede in der Korngrösse, doch entsprechen diese nicht den von uns erwarteten Zusammenhängen mit der Porosität. Wir müssen deshalb annehmen, dass die Ursachen der beobachteten Porosität und die unterschiedliche Porengrösse bei den einzelnen Produkten chemischer Natur sind.

Zusammenfassung und Schlussbetrachtungen

Nachdem die wichtigsten Eigenschaften, die ein Zinkphosphatzement je nach dem Verwendungszweck aufweisen sollte, aufgezählt wurden, wurde auf die Wichtigkeit objektiver und einheitlicher wissenschaftlicher Prüfung dieser Eigenschaften hingewiesen. In diesem Zusammenhang wurde die amerikanische staatliche Materialprüfungsanstalt erwähnt, die in Zusammenarbeit mit der Amerikanischen Zahnärztesgesellschaft solche Prüfungen durchführt und genaue Vorschriften darüber veröffentlicht hat. Diese waren begleitend für die vorliegende Arbeit, in welcher für 5 in der Schweiz viel verwendete Zinkphosphatzemente, nämlich

Ames Cement

De Trey's Cement «Improved»

Fleck's Zinc Cement

Phosphatine Cement

Smith's Copper Cement

Untersuchungen über Löslichkeit, Druckfestigkeit und Porosität durchgeführt wurden.

Die Prüfungsbedingungen und -methoden wurden eingehend beschrieben. Kritiken an der Forderung nach einheitlicher Testkonsistenz und an deren Bestimmungsmethode wurden erwähnt und Stellung dazu genommen. Es wurde zu begründen versucht, warum die Porosität eines Zinkphosphatzementes nach unserer Ansicht einen wesentlichen Einfluss auf dessen Mundbeständigkeit haben muss und ein stark poröser Zement der Korrosion und der Auflösung durch Mundsäuren und Bakterien in vermehrter Masse und in kürzerer Zeit anheimfallen wird als ein solcher von geringerer Porosität.

Auf Grund der Vermutung, dass die beobachtete Porosität auf die zwischen den Pulverkörnern des unangerührten Zementes eingeschlossene Luft zurückzuführen und somit von der Korngrösse des Pulvers abhängig sei, wurden mikroskopische Präparate der verschiedenen Pulver hergestellt, welche das Messen der durchschnitt-

lichen Korngrösse ermöglichten. Es konnten jedoch keine Zusammenhänge zwischen Porosität und Korngrösse abgeleitet werden. Die unterschiedliche Porosität der einzelnen Produkte muss deshalb auf chemische oder mischungstechnische Ursachen zurückgeführt werden.

Zusammenfassend zeigt sich, dass *Ames-Cement* der Prüfung auf Löslichkeit und Druckfestigkeit bei weitem nicht genügt. Es neigt zu ausgesprochener Kristallbildung beim Liegen in aqua dest. Andererseits schliesst es bei der Untersuchung auf Porosität am besten ab und zeigt eine sehr kompakte Struktur mit sehr wenig Poren (Abb. 3).

De Trey's Cement «Improved» und *Fleck's Zinc Cement* zeigen übereinstimmend sehr gute Werte für Löslichkeit und maximale Druckfestigkeit, weisen aber eine recht beträchtliche Porosität mit relativ grossen Poren auf (Abb. 4 und 5).

Phosphatine Cement zeigt einen hohen Löslichkeitswert und eine geringe Druckfestigkeit, die beide unter den Anforderungen liegen. Es weist auch ziemlich viele Poren auf, doch ist deren durchschnittliche Grösse gering (Abb. 6).

Smith's Copper Cement schneidet vergleichsweise sehr gut ab. Es weist für Löslichkeit und Druckfestigkeit recht gute Werte auf, und die Untersuchung auf Porosität zeigt das homogenste Bild aller geprüften Produkte mit ziemlich vielen, jedoch sehr kleinen Poren (Abb. 7).

Eine kritische Betrachtung der gefundenen Eigenschaften zeigt, dass sich offenbar geringe Löslichkeit mit gleichzeitiger kleiner Porosität nicht vereinen lassen (*Ames Cement* und *Phosphatine Cement*: grosse Löslichkeit, geringe Porosität; *De Trey's Cement «Improved»* und *Fleck's Zinc Cement*: geringe Löslichkeit, grosse Porosität!) Diese Feststellung erhärtet die oben ausgedrückte Vermutung, dass die Porosität wahrscheinlich durch die chemische Zusammensetzung der Zementbestandteile beeinflusst wird.

Es ist abschliessend zu betonen, dass diese Laboratoriumsprüfungen als Vororientierung brauchbare Vergleichswerte wichtiger Eigenschaften von Zinkphosphatzementen lieferten; ausgedehnte Versuche an einem grösseren Patientenmaterial müssen jedoch noch angestellt werden, um deren volle Gültigkeit auch im klinischen Gebrauch abklären zu können.

Literaturverzeichnis

- Paffenbarger, George C. and Beall, John R: American Dental Association Specification Nr. 8 for Dental Zinc Phosphate Cement. First Revision (Effective July 1, 1938), J. A. D. A. **24**. S. 2019; 1937.
- Dolder E.: Die Beurteilung zahnärztlicher Produkte in den Vereinigten Staaten von Nordamerika. Schweiz. Monatsschrift für Zahnheilkunde **61**. S. 1214; 1951.
- Dolder E.: Oberflächengestaltung grösserer approximaler Silikatfüllungen. Schweiz. Monatsschrift für Zahnheilkunde **53**. S. 713; 1943.
- Kirschsieper S.: Mein Beitrag zur Frage der Prüfungsvorschriften für Silikatzemente. DZZ. **6**. S. 770; 1951.
- Weikart P.: Zur Frage der Prüfungsvorschriften für zahnärztliche Werkstoffe. DZZ. **4**. S. 1550; 1949.
- Drum W.: Prüfungsvorschriften für Phosphatzemente. Erwiderung auf die vorstehende Arbeit von Prof. Weikart. DZZ. **4**. S. 1555; 1949.
- Deutgen, A.; Hedegard, B.; Löfberg, P.; Svensk Tandläkare-Tidskrift 1949, S. 263.

Meinem sehr verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. med. dent. E. Dolder,

möchte ich an dieser Stelle meinen Dank für die Ueberlassung des Themas sowie für das rege Interesse und die wertvolle Unterstützung, die er dieser Arbeit stets angedeihen liess, aussprechen.

Curriculum vitae

Am 15. Juli 1926 in Zürich geboren, besuchte ich hier die Primarschule. Im Frühjahr 1939 bestand ich die Aufnahmeprüfung ans Kantonale Gymnasium Zürich, wo ich nach 6 Jahren regelmässigen Schulbesuches im Juli 1945 die Maturitätsprüfung Typus B ablegte. Im Herbst 1945 immatrikulierte ich mich an der Universität Zürich, an welcher ich im Sommer 1947 das erste und im Frühling 1949 das zweite Propaedeutikum für Aerzte und Zahnärzte bestand. Nach 5 klinischen Semestern am Zahnärztlichen Institut der Universität Zürich schloss ich im Herbst 1951 meine Studien mit dem Staatsexamen für Zahnärzte ab und betätigte mich hernach als Assistent an der Abteilung für Kronen und Brücken und an der Prothetischen Abteilung des zahnärztlichen Instituts der Universität Zürich.

